

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04238451 **Image available**

FLUORINE-CONTAINING POLYMER AND CURED PRODUCTS THEREOF

PUB. NO.: 05-230151 [JP 5230151 A]
PUBLISHED: September 07, 1993 (19930907)
INVENTOR(s): WATAKABE ATSUSHI
APPLICANT(s): ASahi GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 04-224655 [JP 92224655]
FILED: July 31, 1992 (19920731)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a novel title polymer which has excellent properties characteristic in fluorine-containing polymers such as high heat resistance, and additionally excellent moldability and mechanical properties.

CONSTITUTION: The copolymerization of a perfluorodiene monomer of formula I (n, m are 1 to 3) and other radically polymerizable monomers (preferably tetrafluoroethylene) is conducted in the presence of a radical polymerization initiator (preferably an azobis compound) to give the objective polymer. The monomer of formula I is prepared by thermal decomposition of a compound of formula II (M is alkali metal). The copolymerization reaction is preferably carried out usually at 0 to 100 deg.C. Further, the polymerization pressure is 0.5 to 30kg/cm(sup 2)G in the copolymerization of the monomer of formula I and tetrafluoroethylene.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230151

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 216/12	M L A	6904-4 J		
214/18	M K K	9166-4 J		
214/26	M K Q	9166-4 J		
216/14	M K Z	6904-4 J		
299/02	M R S	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全12頁)

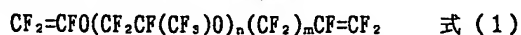
(21)出願番号	特願平4-224655	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)7月31日	(72)発明者	渡壁 淳 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-219272	(74)代理人	弁理士 泉名 謙治
(32)優先日	平3(1991)8月6日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 含フッ素ポリマーおよび硬化物

(57)【要約】

【目的】従来の含フッ素ポリマーの持つ耐熱性、耐薬品性等の優れた特性を有し、硬化可能な新しい含フッ素ポリマー、特に硬化性パーフルオロポリマーを提供する。

【構成】式(1)で表される5つ以上の炭素原子または酸素原子を介して反応性の異なる二つの二重結合を有するパーフルオロジエン単量体と少なくとも一種の他の単量体との共重合することにより、側鎖末端に二重結合を有する含フッ素ポリマーを得る。



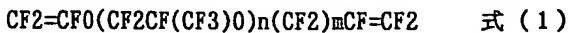
(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)のパーフルオロジエン単量体および他のラジカル重合性単量体をラジカル重合開始源の存在下に共重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

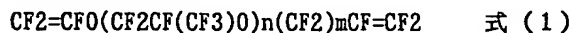
【請求項2】ラジカル重合性単量体の全部または少なくとも一種が含フッ素単量体である請求項1の製造方法。

【請求項3】ラジカル重合性単量体が式(2)で表される含フッ素単量体の少なくとも一種である請求項1の製造方法。



(Xは、フッ素、塩素、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基または炭素数1～3のパーフルオロアルコキシ基)

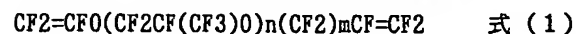
【請求項4】式(1)のパーフルオロジエン単量体と少なくとも一種の他のラジカル重合性単量体との共重合体であって、他のラジカル重合性単量体の全部または少なくとも一種が含フッ素単量体であることを特徴とする含フッ素ポリマー。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

【請求項5】請求項4において含フッ素ポリマー中の式(1)の単量体に基づく単位の割合が0.01～40モル%であり、共重合させた他の含フッ素単量体に基づく単位の割合が60～99.99モル%であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【請求項6】式(1)のパーフルオロジエン単量体とテトラフルオロエチレンとの共重合体であって、式(1)の単量体に基づく単位の割合が0.01～40モル%であり、テトラフルオロエチレンに基づく単位の割合が60～99.99モル%である含フッ素ポリマー。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

【請求項7】請求項4～6のいずれかの含フッ素ポリマーを加熱処理または放射線処理することを特徴とする含フッ素ポリマーの硬化方法。

【請求項8】請求項4～6のいずれかの含フッ素ポリマーを加熱処理または放射線処理して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な硬化性含フッ素ポリマーに関するものである。

【0002】

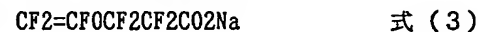
【従来の技術】従来、耐熱性や耐薬品性の優れた含フッ素ポリマーとして、樹脂の分野ではポリテトラフルオロエチレン(PTFE樹脂)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE樹脂)、テ

トラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA樹脂)、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)等が知られているが、一般に含フッ素ポリマーは物理的に柔らかいものが多い。

【0003】その一つの理由として、これらの(共)重合体が線状構造を有していることが挙げられる。また、線状構造を有しているため、ある温度以上になるとそれまでの形状を保てなくなり、流れてしまうという短所を有している。

【0004】一方、含フッ素ゴムの分野では、ポリアミン架橋、過酸化物架橋やポリオール架橋による架橋が行われているが、これらの適用はプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体やフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなC-H結合を有するポリマーに限られていた。パーフルオロゴムの製造においては、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルとシアノ基含有パーフルオロモノマーの三元共重合体を用いられているが、この場合には、特殊なシアノ基含有パーフルオロモノマーを用いる必要があり、またテトラフェニル錫のような架橋助剤を添加する必要があった。

【0005】また、含フッ素ポリマーの側鎖に二重結合を導入した例は、特開昭56-79142号公報、および特開昭56-84711号公報に見られるが、二重結合の導入方法および加硫方法において本発明とは異なるものである。これらの発明においては式(3)の単量体の共重合体の熱分解または式(4)の単量体の共重合による方法が記載されている。



【0006】前者の方法は本発明とは物質も手法も異なるものであり、後者の方法は特開平1-131215号公報に見られるように、このような二重結合の間隔が小さいジエンモノマーは環化重合が優先的に起こるので側鎖に二重結合を導入する方法としては得策ではない。

【0007】また加硫にはポリヒドロキシ芳香族化合物や、パーオキシ化合物および多アリル化合物からなる加硫剤が用いられており、耐熱性や化学的安定性のさらに優れた含フッ素またはパーフルオロ共重合体を得るためには、加硫剤を必要としない加硫方法が望まれる。

【0008】一方で、重合時に架橋されたパーフルオロポリマーを得る方法はパーフルオロジビニルエーテル単量体の重合に関して米国特許3,310,606号明細書および特開昭62-59610号公報に開示されているが、単量体の二つの二重結合がいずれも重合反応性が大きいので、このポリマーは重合時に架橋が起こってしまい、溶融成形し得る樹脂状物を製造することが困難であるという短所を有していた。

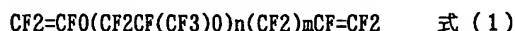
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のような課題を克服するため、従来の含フッ素ポリマーの持つ優れた特性を損なうことなく、成形性と優れた機械的特性を合わせ有する含フッ素ポリマーを新規に提供することを目的とするものである。

【0010】

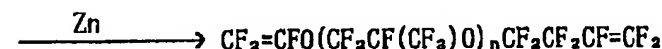
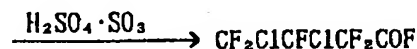
【課題を解決するための手段】かくして、本発明は反応性の異なる二つの二重結合を有する単量体を共重合することにより、ポリマーの側鎖に二重結合を導入し、そのポリマーを成形加工したのち、熱処理や放射線処理等の後処理により、従来の含フッ素ポリマーの持つ優れた特性を損なうことなく、成形性と優れた機械的特性を合わせ有する含フッ素ポリマーを新規に提供するものである。

【0011】すなわち、式(1)のパーフルオロジエン単量体および他のラジカル重合性単量体をラジカル重合開始源の存在下に共重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法、およびこれにより得られる含フッ素ポリマーを提供するものである。

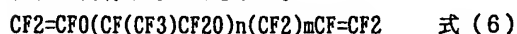


(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

【0012】本発明に用いられるパーフルオロジエン単*



【0016】本発明に用いられるパーフルオロジエン単量体は、合成副生成物であるヘキサフルオロプロピレンオキシドが逆向きに付加した例えば式(6)のような化合物を含有していてもよい。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

【0017】本発明に用いられるパーフルオロジエン単量体と共重合する単量体はラジカル重合性単量体であれ

*単量体は二つの二重結合の間に連結鎖を構成する5個以上の炭素または酸素原子を有するものである。例えば特開平1-131215号公報に開示されているように二つの二重結合の間の連結鎖を構成する炭素原子または酸素原子の数が2～4個の場合には5～6員環を生成する環化重合が支配的になるために、二重結合の側鎖部への導入は効率よく起こらない。

【0013】また、本発明に用いられるパーフルオロジエン単量体は二つの二重結合の重合反応性が異なるため、含フッ素ポリマー側鎖中に容易に二重結合を導入することが可能である。

【0014】本発明に用いられる単量体は例えば式(5)(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数、Mはアルカリ金属)の化合物を熱分解することにより得ることができる(特開昭55-15410号)。
 $\text{CF}_2=\text{CF}_0(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_0)_n(\text{CF}_2)_m\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOM}$ 式(5)
 また、特開平1-143844号公報に記載されている式(1)でn=1～3、m=2の化合物の製造方法を以下に示す。

【0015】

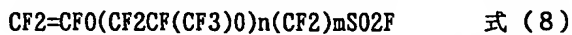
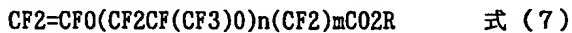
【化1】

ば特に特定する必要はない。

【0018】かかるラジカル重合性単量体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(アリルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、1,1-ジフルオロ-2,2-ジクロロエチレン、1,1-ジフルオロ-2-

クロロヘキサフルオロプロピレン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロピレン、エチレン、塩化ビニル、パーフルオロニトロソメタン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、(パーフルオロアルキル)エチレンなどが例示される。

【0019】また、イオン交換能を付与したり表面エネルギーを調整するために式(7)、(8)(nは0~3の整数、mは1~3の整数、Rはアルキル基)に示したパーフルオロモノマーやアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アルキルアクリレート、含フッ素アルキルメタクリレート等を用いることもできる。



【0020】上記パーフルオロジエン単量体以外のラジカル重合性単量体は、一種の単独使用であってもよいし二種以上の混合物を使用してもよい。

【0021】耐熱性、耐薬品性に優れた含フッ素弾性体または含フッ素樹脂を提供するという観点からは、ラジカル重合性単量体の少なくとも一種として含フッ素単量体を含んでいることが好ましい。特に、式(2)で表される含フッ素単量体が好ましい。



(Xは、フッ素、塩素、炭素数1~3のパーフルオロアルキル基または炭素数1~3のパーフルオロアルコキシ基)

【0022】重合方法としてはラジカル重合が用いられる。即ち、重合方法としては、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、バルク重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合を用いることができる。

【0023】また、重合は、ラジカル重合開始源の存在下に行われる。ラジカル重合開始源としては、電離性放射線などの活性エネルギー線や重合開始剤が通常に使用される。重合開始剤としては遊離ラジカル重合開始剤が好ましく、例えばジ(フルオロアシル)パーオキシド類、ジ(クロロフルオロアシル)パーオキシド類、ジアシルパーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、アゾビス化合物類、過硫酸塩類などが挙げられる。

【0024】また、重合媒体としては、溶液重合ではトリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタンなどのクロロフルオロカーボン類、tert-ブタノールなどが挙げられ、懸濁重合、乳化重合では水または前述のような他の溶媒との混合媒体が用いられる。

【0025】重合温度は0~100℃の範囲から選択することができる。重合圧力は使用するモノマーによって異なるが、例えばテトラフルオロエチレンとの共重合では0.5~30kg/cm²Gの範囲から選択することができる。

【0026】このようにして得られた含フッ素ポリマーは側鎖に反応性の高い二重結合を有するので、熱処理によって共重合体を硬化させることが可能である。熱処理温度は100~500℃が適当であり、好ましくは150~450℃の範囲から選択される。また電子線、紫外線、γ線等の放射線により硬化させることも可能であり、これらの方法を組み合わせて用いてもよい。紫外線硬化の場合には必要に応じて光重合開始剤を添加してもよい。放射線処理の手法は、含フッ素ポリマーによる電線被覆の分野において有用であり、電子線照射が好んで用いられる。

【0027】硬化は側鎖に導入された二重結合の環化付加反応(四員環の形成)や重合、オリゴメリゼーションによって進行すると考えられる。

【0028】また、空気中における熱処理では上述の反応による機構だけでなく、二重結合の酸化反応に伴うカルボキシル基の生成による硬化機構も考えられる。即ち、カルボキシル基の会合、イオニックな架橋やカルボキシル基の分解により生成したラジカルのカップリングによる架橋等が起こっていると考えられる。酸化により生成したカルボン酸フルオリドと二重結合との環化付加反応によるオキセタン構造の形成も考えられる。二重結合はこのように空気中高温では反応性が高いので、真空中または不活性ガス雰囲気中で硬化させた共重合体中に二重結合が残存している場合には、再度空気中で熱処理することにより物性を安定化させることもできる。

【0029】また、ガス状ハロゲン、例えばフッ素ガスで硬化物を処理することにより未反応の二重結合を安定化させることもできる。フッ素ガスは必要に応じて窒素ガス等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。

【0030】本発明の含フッ素ポリマーにおいて、パーフルオロジエン単量体に基づく重合単位が、0.01モル%以上の割合で含有するものが好ましい。この重合単位の割合が少な過ぎると本発明の目的である硬化物を得ることが難しくなる。また、上限は特に設定されないが、40モル%も含有していれば十分である。

【0031】また、残部は、ラジカル重合性単量体に基づく単位であるが、含フッ素単量体に基づく単位が60~99.99モル%であることが耐薬品性、耐熱性に優れた含フッ素ポリマーまたはその硬化物が得られることから好ましい。

【0032】また、本発明において、含フッ素ポリマーの分子量は特に限定されることなく、室温で液状のものから、室温で固体であるが高温で熔融流動性を示す程度のものや、室温および高温において流動性を示さない高分子量体まで適用できる。低分子量体はゴムの原料として用いることができ、室温で固体であるが高温で熔融流動性を示すものは熱可塑性と熱硬化性とを合わせ有する成形性の優れた成形材料を提供する。また、熔融温度が高く高温で熔融するとすぐに硬化してしまうものは粉体

塗装用または焼結成形用の材料として好適である。高温でも流動性を示さないものは焼結成形により硬化物を得ることができる。また、室温で液状の低分子量体は、それ自体で塗料用として使用することができる。

【0033】本発明は、共重合組成の選択によりゴムから樹脂まで幅広く適用することができる。硬化されたゴムを作成するには、従来知られている重合組成に本発明に用いられるパーフルオロジエン単量体を適量添加して共重合し、次いで熱処理や放射線処理等で硬化させることが可能である。例えばパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を10～40モル%、パーフルオロジエン単量体を0.01～20モル%含有し、テトラフルオロエチレン（残部）との三元共重合体を硬化させることにより弾性体を得ることができる。

【0034】一方、樹脂の分野では、組成、分子量の選択により熱硬化温度よりも低い温度範囲では熱可塑性を示すような、熱可塑性と熱硬化性の両方を備えた共重合体の調製が可能である。また熱硬化温度付近に融点を有するような共重合体を調製すれば、溶融するとすぐに硬化するような粉体塗装に適した共重合体を調製することが可能である。ただし、このような場合には実際に溶融したかどうかを熱分析から判断するのは困難である。すなわち、熱分析からは同じ温度範囲で溶融による吸熱と硬化に伴う発熱があるために熱分析ピークの同定が困難である。

【0035】溶融したかどうかは熱処理前後で外観を比較することによりわかる。即ち熱処理前では白い共重合体の粉、粉体塗装膜または圧縮成形品が熱処理後には半透明もしくは透明な樹脂に変化する。非常に分子量の大きい共重合体の場合にはポリテトラフルオロエチレンのように熱処理した後も不透明の場合もあるが、このような場合でも熱処理により硬化させることができる。

【0036】そして、ゴム、樹脂のいずれにおいてもラジカル重合性単量体として完全フッ素置換の単量体を選択すれば、パーフルオロの硬化性ポリマーおよび硬化物を合成できるという特徴を有する。ただし、ここでパーフルオロコポリマーとは共重合体の中に含まれる炭素原子と酸素原子を除いた全ての原子数に対するフッ素原子数の割合が95%以上である共重合体を指すものとする。このようなパーフルオロコポリマーを十分に硬化させると非常に優れた耐熱性および耐薬品性を有するパーフルオロの硬化物が得られる。

【0037】特に、式(1)のパーフルオロジエン単量体とテトラフルオロエチレンであってそれぞれに基づく単位を0.01～40モル%、99.99～60モル%で含有する場合に硬化体はバランスのとれた機械的物性および各種薬品に対する耐性等が得られる。この場合、未硬化状態の含フッ素ポリマーが常温において固体であり、高温で流動性を示す程度の分子量を有することが好ましい。常温で固体でないものは成形作業時、輸送時等

の取扱いが煩雑になり、好ましくない。また、高温で流動性を示さないものは成形作業性に劣り、また、硬化体にしたときに期待通りの機械的強度が達成されないこともある。溶融成形する上で好ましい分子量は、成形条件にも依存するが、容量流速（実施例に示す方法に従って測定）が、5～50kg重の荷重を用いて20～300℃の間のある温度において0.1～1000mm³/秒となる値である。

【0038】さらに、式(1)のパーフルオロジエン単量体に基づく単位が0.5～30モル%であることが好ましい。この単位の量が少な過ぎると、架橋硬化物は得られるが、機械的物性の向上が十分に達成されないことがある。また、この単位の量が多いと、より硬い硬化体を得られるが、多過ぎると硬化体が脆くなることがあったり、硬化時の収縮により精密成形品の製造が難しくなったり、取扱いの容易な高分子量体を得るのが困難になったりするため好ましくない。

【0039】

【実施例】

20 実施例1

100cm³のオートクレーブにCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF=CF₂（以下PGBVという）24.4g、1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン（以下R113という）を20.6g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを45mg、メタノールを0.45g仕込み、液体窒素で冷却して脱気したのち40℃にてテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を7kg/cm²Gに保持した。15時間反応したのち四塩化炭素で3回再沈を繰り返し60℃で真空乾燥をして含フッ素ポリマー7.0gを得た。赤外吸収スペクトルには1788cm⁻¹に側鎖の二重結合による強い吸収が観測された。

【0040】得られた含フッ素ポリマーの容量流速をフローテスト（島津製作所製）を用いて測定した。100℃、荷重10kg重で1mmφ、長さ2mmのダイを用いて測定したところ、容量流速は19mm³/秒であった。

【0041】この含フッ素ポリマーを200℃、空気中で16時間熱処理した後同様にして容量流速を測定したところ、100℃および200℃のいずれの温度でも容量流速は0であった。

【0042】19F-NMR（CFC13基準）にて重合で得られた含フッ素ポリマーの組成を調べたところPGBVの割合は14モル%であった。

【0043】実施例2

仕込のメタノールを90mgにした以外は実施例1と同様にして重合を行った。16時間の重合で6.8gの含フッ素ポリマーが得られた。170℃、10kg重で他の条件は実施例1と同じにして容量流速を測定したところ4.7mm³/秒であった。19F-NMR（CFC13

基準)で含フッ素ポリマーの組成を調べたところPGBVの割合は14モル%であった。赤外吸収スペクトルの図を図1に示す。

【0044】200℃、空气中で16時間熱処理すると含フッ素ポリマーは硬化し、170℃の容量流速は0になった。200℃、真空中で16時間処理した場合には定性的には硬化が認められなかったが、300℃、真空中で16時間の熱処理では明かな硬化が認められ、170℃および300℃の容量流速は0になった。重合上がりの含フッ素ポリマーを160℃で溶融した塊の室温におけるデュロメーター硬度はD20で、それを空气中200℃で硬化させるとD60になった。

【0045】実施例3

100cm³のオートクレーブにPGBV24.4g、R113を20.6g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート45mgを添加し、40℃でテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を7kg/cm²Gに保持した。0.5時間反応したのち四塩化炭素で3回再沈を繰り返し60℃で真空乾燥をして含フッ素ポリマー6.4gを得た。熱分析によって得られた含フッ素ポリマーの融点は344℃であり、350℃でプレスすると脆い薄膜が得られた。この薄膜を再度380℃で10分プレスすると強靱なフィルムが得られた。380℃のプレス前後で赤外吸収スペクトルを測定すると、1788cm⁻¹の二重結合の吸光度と1788cm⁻¹の-CF₂-の吸光度との比は、プレス前後で1.8から1.2になった。

【0046】実施例4

100cm³のオートクレーブにパーフルオロプロピルビニルエーテル1.66g、PGBV1.38g、R113を117.3g、メタノール45mg、パーフルオロブタノイルパーオキシド5%溶液(溶媒R113)4.0gを添加し、25℃でテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を2kg/cm²Gに保持した。2.5時間反応したのちn-ヘキサンで3回再沈を繰り返し60℃で真空乾燥をして含フッ素ポリマー9.6gを得た。得られた含フッ素ポリマーを室温で圧縮成形

し、380℃で10分加熱すると半透明な樹脂が得られ、室温でデュロメーター(D型)を用いて硬さを測定したところD65であって、市販のPFA樹脂(D60)よりも硬いことが確かめられた。

【0047】実施例5

1000cm³のオートクレーブにPGBVを45g、R113を955g、メタノールの4%R113溶液を52g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを1.0g添加し、40℃でテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を3.0kg/cm²Gに保持した。8.5時間反応した後ヘキサンで3回再沈を繰り返し60℃で真空乾燥し含フッ素ポリマー78gを得た。このポリマーを320℃でプレスしてフィルムを作成し、弾性率を測定した。室温弾性率は7×10⁹dyn/cm²、200℃弾性率は6×10⁸dyn/cm²であった。電子線を50Mrad照射した後の200℃弾性率は1.2×10⁹dyn/cm²になった。

【0048】比較例1

PGBVの代わりにそれと等モルのCF₂=CFO(CF₂)₅OCF=CF₂を用いたほかは実施例1と同様にして共重合体を合成した。この共重合体について、20、100、200、300℃にて実施例1と同様に測定した容量流速はいずれも0mm³/秒であった。

【0049】比較例2

PGBVの代わりにそれと等モルのCF₂=CFO(CF₂)₅OCF=CF₂を用いたほかは実施例2と同様にして共重合体を合成した。この共重合体は、比較例2と同様に溶融流動性を示さなかった。

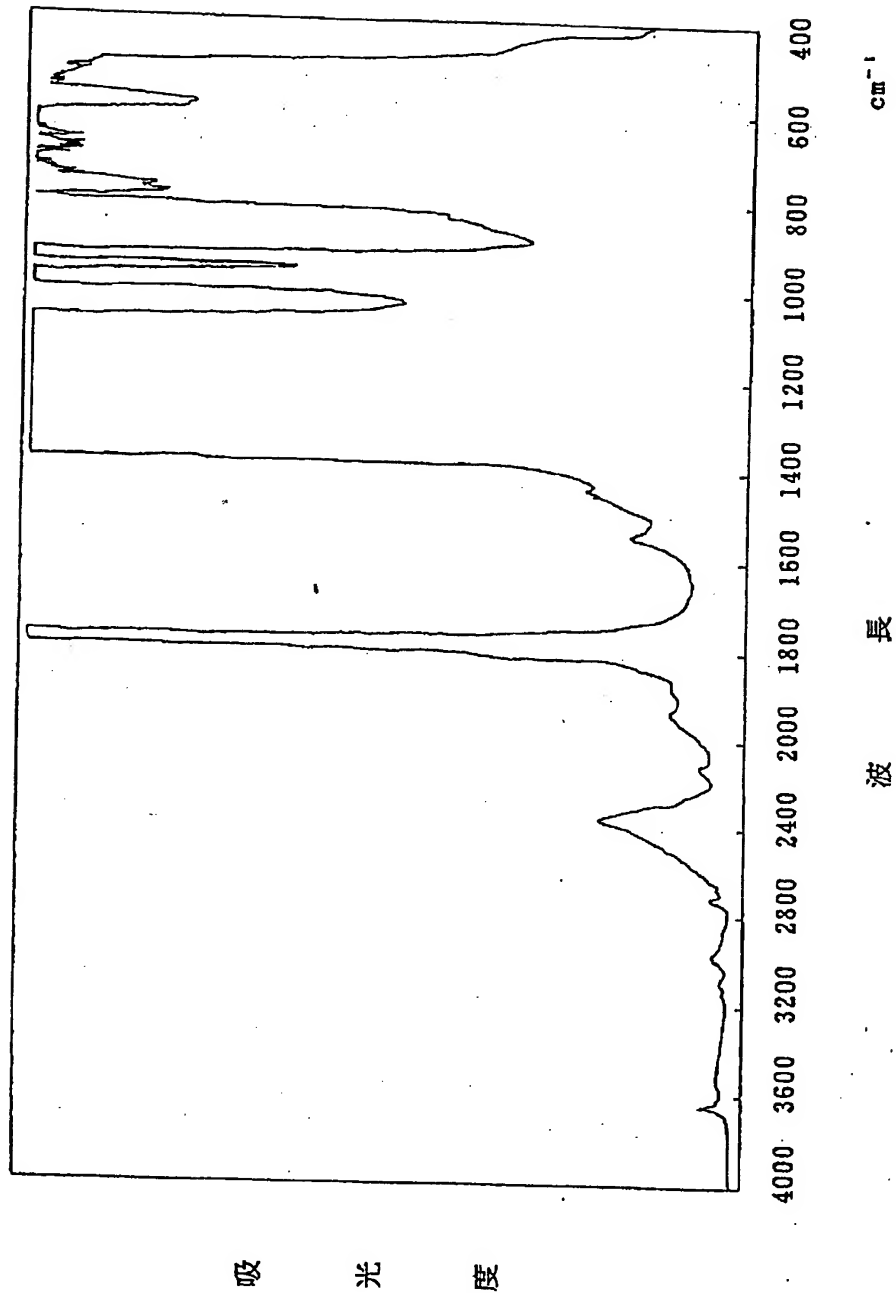
【0050】

【発明の効果】本発明によれば、優れた耐熱性および耐薬品性を有し、成形性に優れ、硬化させることにより機械的強度の優れた含フッ素ポリマーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の含フッ素ポリマーの赤外吸収スペクトルの図

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年9月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】含フッ素ポリマーおよび硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)のパーフルオロジエン単量体およ

び他のラジカル重合性単量体をラジカル重合開始源の存在下に共重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

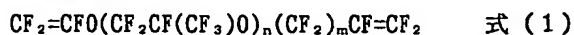
【請求項2】ラジカル重合性単量体の全部または少なくとも一種が含フッ素単量体である請求項1の製造方法。

【請求項3】ラジカル重合性単量体が式(2)で表される含フッ素単量体の少なくとも一種である請求項1の製造方法。



(Xは、フッ素、塩素、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基または炭素数1～3のパーフルオロアルコキシ基)

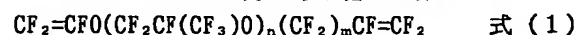
【請求項4】式(1)のパーフルオロジエン単量体と少なくとも一種の他のラジカル重合性単量体との共重合体であって、他のラジカル重合性単量体の全部または少なくとも一種が含フッ素単量体であることを特徴とする含フッ素ポリマー。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

【請求項5】請求項4において含フッ素ポリマー中の式(1)の単量体に基づく単位の割合が0.01～40モル%であり、共重合させた他の含フッ素単量体に基づく単位の割合が60～99.99モル%であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【請求項6】式(1)のパーフルオロジエン単量体とテトラフルオロエチレンとの共重合体であって、式(1)の単量体に基づく単位の割合が0.01～40モル%であり、テトラフルオロエチレンに基づく単位の割合が60～99.99モル%である含フッ素ポリマー。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1～3の整数)

【請求項7】請求項4～6のいずれかの含フッ素ポリマーを加熱処理または放射線処理することを特徴とする含フッ素ポリマーの硬化方法。

【請求項8】請求項4～6のいずれかの含フッ素ポリマーを加熱処理または放射線処理して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な硬化性含フッ素ポリマーに関するものである。

【0002】

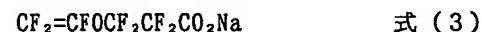
【従来の技術】従来、耐熱性や耐薬品性の優れた含フッ素ポリマーとして、樹脂の分野ではポリテトラフルオロエチレン(PTFE樹脂)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP樹脂)、ポリクロトリフルオロエチレン(PCTFE樹脂)、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA樹脂)、エチレン/テトラフル

オロエチレン共重合体(ETFE樹脂)等が知られているが、一般に含フッ素ポリマーは物理的に柔らかいものが多い。

【0003】その一つの理由として、これらの(共)重合体が線状構造を有していることが挙げられる。また、線状構造を有しているため、ある温度以上になるとそれまでの形状を保てなくなり、流れてしまうという短所を有している。

【0004】一方、含フッ素ゴムの分野では、ポリアミン架橋、過酸化物架橋やポリオール架橋による架橋が行われているが、これらの適用はプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体やフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなC-H結合を有するポリマーに限られていた。パーフルオロゴムの製造においては、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルとシアノ基含有パーフルオロモノマーの三元共重合体を用いられているが、この場合には、特殊なシアノ基含有パーフルオロモノマーを用いる必要があり、またテトラフェニル錫のような架橋助剤を添加する必要があった。

【0005】また、含フッ素ポリマーの側鎖に二重結合を導入した例は、特開昭56-79142号公報、および特開昭56-84711号公報に見られるが、二重結合の導入方法および加硫方法において本発明とは異なるものである。これらの発明においては式(3)の単量体の共重合体の熱分解または式(4)の単量体の共重合による方法が記載されている。



【0006】前者の方法は本発明とは物質も手法も異なるものであり、後者の方法は特開平1-131215号公報に見られるように、このような二重結合の間隔が小さいジエンモノマーは環化重合が優先的に起こるので側鎖に二重結合を導入する方法としては得策ではない。

【0007】また加硫にはポリヒドロキシ芳香族化合物や、パーオキシ化合物および多アリル化合物からなる加硫剤が用いられており、耐熱性や化学的安定性のさらに優れた含フッ素またはパーフルオロ共重合体を得るためには、加硫剤を必要としない加硫方法が望まれる。

【0008】一方で、重合時に架橋されたパーフルオロポリマーを得る方法はパーフルオロジビニルエーテル単量体の重合に関して米国特許3,310,606号明細書および特開昭62-59610号公報に開示されているが、単量体の二つの二重結合がいずれも重合反応性が大きいので、このポリマーは重合時に架橋が起こってしまい、熔融成形し得る樹脂状物を製造することが困難であるという短所を有していた。

【0009】

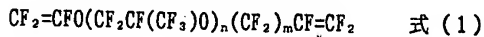
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のような課題を克服するため、従来の含フッ素ポリマーの持つ

優れた特性を損なうことなく、成形性と優れた機械的特性を合わせ有する含フッ素ポリマーを新規に提供することを目的とするものである。

【0010】

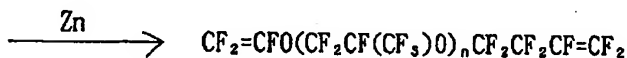
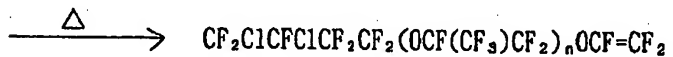
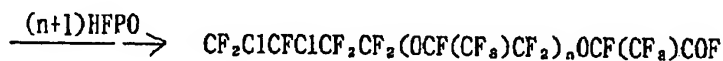
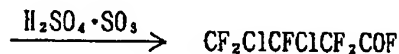
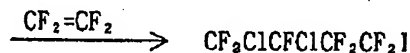
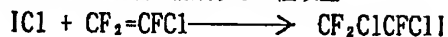
【課題を解決するための手段】かくして、本発明は反応性の異なる二つの二重結合を有する単体を共重合することにより、ポリマーの側鎖に二重結合を導入し、そのポリマーを成形加工したのち、熱処理や放射線処理等の後処理により、従来の含フッ素ポリマーの持つ優れた特性を損なうことなく、成形性と優れた機械的特性を合わせ有する含フッ素ポリマーを新規に提供するのである。

【0011】すなわち、式(1)のパーフルオロジェン単体および他のラジカル重合性単体をラジカル重合開始源の存在下に共重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法、およびこれにより得られる含フッ素ポリマーを提供するものである。

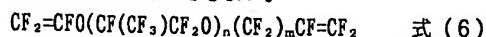


(ただし、n、mはそれぞれ独立に1~3の整数)

【0012】本発明に用いられるパーフルオロジェン単体は二つの二重結合の間に連結鎖を構成する5個以上



【0016】本発明に用いられるパーフルオロジェン単体は、合成副生成物であるヘキサフルオロプロピレンオキシドが逆向きに付加した例えば式(6)のような化合物を含有してもよい。



(ただし、n、mはそれぞれ独立に1~3の整数)

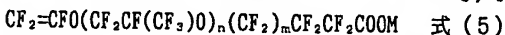
【0017】本発明に用いられるパーフルオロジェン単体と共重合する単体はラジカル重合性単体であれば特に特定する必要はない。

の炭素または酸素原子を有するものである。例えば特開平1-131215号公報に開示されているように二つの二重結合の間の連結鎖を構成する炭素原子または酸素原子の数が2~4個の場合には5~6員環を生成する環化重合が支配的になるために、二重結合の側鎖部への導入は効率よく起こらない。

【0013】また、本発明に用いられるパーフルオロジェン単体は二つの二重結合の重合反応性が異なるため、含フッ素ポリマー側鎖中に容易に二重結合を導入することが可能である。

【0014】本発明に用いられる単体は例えば式

(5) (ただし、n、mはそれぞれ独立に1~3の整数、Mはアルカリ金属)の化合物を熱分解することにより得ることができる(特開昭55-15410号)。



また、特開平1-143844号公報に記載されている式(1)でn=1~3、m=2の化合物の製造方法を以下に示す。

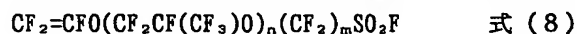
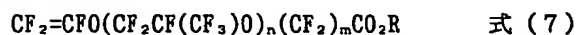
【0015】

【化1】

【0018】かかるラジカル重合性単体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(アリルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、1,1-ジフルオロ-2,2-ジクロロエチレン、1,1-ジフルオロ-2-クロロヘキサフルオロプロピレン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロピレン、エチレン、塩化ビニル、

パーフルオロニトロソメタン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パーフルオロアルキル）エチレンなどが例示される。

【0019】また、イオン交換能を付与したり表面エネルギーを調整するために式（7）、（8）（ n は0～3の整数、 m は1～3の整数、 R はアルキル基）に示したパーフルオロモノマーやアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アルキルアクリレート、含フッ素アルキルメタクリレート等を用いることもできる。



【0020】上記パーフルオロジェン単量体以外のラジカル重合性単量体は、一種の単独使用であってもよいし二種以上の混合物を使用してもよい。

【0021】耐熱性、耐薬品性に優れた含フッ素弾性体または含フッ素樹脂を提供するという観点からは、ラジカル重合性単量体の少なくとも一種として含フッ素単量体を含んでいることが好ましい。特に、式（2）で表される含フッ素単量体が好ましい。



（ X は、フッ素、塩素、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基または炭素数1～3のパーフルオロアルコキシ基）

【0022】重合方法としてはラジカル重合が用いられる。即ち、重合方法としては、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、バルク重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合を用いることができる。

【0023】また、重合は、ラジカル重合開始源の存在下に行われる。ラジカル重合開始源としては、電離性放射線などの活性エネルギー線や重合開始剤が通常に使用される。重合開始剤としては遊離ラジカル重合開始剤が好ましく、例えばジ（フルオロアシル）パーオキシド類、ジ（クロロフルオロアシル）パーオキシド類、ジアシルパーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、アソビス化合物類、過硫酸塩類などが挙げられる。

【0024】また、重合媒体としては、溶液重合ではトリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタンなどのクロロフルオロカーボン類、tert-ブタノールなどが挙げられ、懸濁重合、乳化重合では水または前述のような他の溶媒との混合媒体が用いられる。

【0025】重合温度は0～100℃の範囲から選択することができる。重合圧力は使用するモノマーによって異なるが、例えばテトラフルオロエチレンとの共重合では0.5～30 kg/cm² Gの範囲から選択することができる。

【0026】このようにして得られた含フッ素ポリマーは側鎖に反応性の高い二重結合を有するので、熱処理に

よって共重合体を硬化させることが可能である。熱処理温度は100～500℃が適当であり、好ましくは150～450℃の範囲から選択される。また電子線、紫外線、γ線等の放射線により硬化させることも可能であり、これらの方法を組み合わせて用いてもよい。紫外線硬化の場合には必要に応じて光重合開始剤を添加してもよい。放射線処理の手法は、含フッ素ポリマーによる電線被覆の分野において有用であり、電子線照射が好んで用いられる。

【0027】硬化は側鎖に導入された二重結合の環化付加反応（四員環の形成）や重合、オリゴメリゼーションによって進行すると考えられる。

【0028】また、空気中における熱処理では上述の反応による機構だけでなく、二重結合の酸化反応に伴うカルボキシル基の生成による硬化機構も考えられる。即ち、カルボキシル基の会合、イオンの架橋やカルボキシル基の分解により生成したラジカルのカップリングによる架橋等が起こっていると考えられる。酸化により生成したカルボン酸フルオリドと二重結合との環化付加反応によるオキセタン構造の形成も考えられる。二重結合はこのように空気中高温では反応性が高いので、真空中または不活性ガス雰囲気中で硬化させた共重合体中に二重結合が残存している場合には、再度空気中で熱処理することにより物性を安定化させることもできる。

【0029】また、ガス状ハロゲン、例えばフッ素ガスで硬化物を処理することにより未反応の二重結合を安定化させることもできる。フッ素ガスは必要に応じて窒素ガス等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。

【0030】本発明の含フッ素ポリマーにおいて、パーフルオロジェン単量体に基づく重合単位が、0.01モル%以上の割合で含有するものが好ましい。この重合単位の割合が少な過ぎると本発明の目的である硬化物を得ることが難しくなる。また、上限は特に設定されないが、40モル%も含有していれば十分である。

【0031】また、残部は、ラジカル重合性単量体に基づく単位であるが、含フッ素単量体に基づく単位が60～99.99モル%であることが耐薬品性、耐熱性に優れた含フッ素ポリマーまたはその硬化物が得られることから好ましい。

【0032】また、本発明において、含フッ素ポリマーの分子量は特に限定されることなく、室温で液状のものから、室温で固体であるが高温で熔融流動性を示す程度のものや、室温および高温において流動性を示さない高分子量体まで適用できる。低分子量体はゴムの原料として用いることができ、室温で固体であるが高温で熔融流動性を示すものは熱可塑性と熱硬化性とを合わせ有する成形性の優れた成形材料を提供する。また、熔融温度が高く高温で熔融するとすぐに硬化してしまうものは粉体塗装用または焼結成形用の材料として好適である。高温でも流動性を示さないものは焼結成形により硬化物を得

ることができる。また、室温で液状の低分子量体は、それ自体で塗料用として使用することができる。

【0033】本発明は、共重合組成の選択によりゴムから樹脂まで幅広く適用することができる。硬化されたゴムを作成するには、従来知られている重合組成に本発明に用いられるパーフルオロジエン単量体を適当量添加して共重合し、次いで熱処理や放射線処理等で硬化させることが可能である。例えばパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を10～40モル%、パーフルオロジエン単量体を0.01～20モル%含有し、テトラフルオロエチレン（残部）との三元共重合体を硬化させることにより弾性体を得ることができる。

【0034】一方、樹脂の分野では、組成、分子量の選択により熱硬化温度よりも低い温度範囲では熱可塑性を示すような、熱可塑性と熱硬化性の両方を備えた共重合体の調製が可能である。また熱硬化温度付近に融点を有するような共重合体を調製すれば、熔融するとすぐに硬化するような粉体塗装に適した共重合体を調製することが可能である。ただし、このような場合には実際に熔融したかどうかを熱分析から判断するのは困難である。すなわち、熱分析からは同じ温度範囲で熔融による吸熱と硬化に伴う発熱があるために熱分析ピークの同定が困難である。

【0035】熔融したかどうかは熱処理前後で外観を比較することによりわかる。即ち熱処理前では白い共重合体の粉、粉体塗装膜または圧縮成形品が熱処理後には半透明もしくは透明な樹脂に変化する。非常に分子量の大きい共重合体の場合にはポリテトラフルオロエチレンのように熱処理した後も不透明の場合もあるが、このような場合でも熱処理により硬化させることができる。

【0036】そして、ゴム、樹脂のいずれにおいてもラジカル重合性単量体として完全フッ素置換の単量体を選択すれば、パーフルオロの硬化性ポリマーおよび硬化物を合成できるという特徴を有する。ただし、ここでパーフルオロコポリマーとは共重合体の中に含まれる炭素原子と酸素原子を除いた全ての原子数に対するフッ素原子数の割合が95%以上である共重合体を指すものとする。このようなパーフルオロコポリマーを十分に硬化させると非常に優れた耐熱性および耐薬品性を有するパーフルオロの硬化物が得られる。

【0037】特に、式(1)のパーフルオロジエン単量体とテトラフルオロエチレンであってそれぞれに基づく単位を0.01～40モル%、99.99～60モル%で含有する場合に硬化体はバランスのとれた機械的物性および各種薬品に対する耐性等が得られる。この場合、未硬化状態の含フッ素ポリマーが常温において固体であり、高温で流動性を示す程度の分子量を有することが好ましい。常温で固体でないものは成形作業時、輸送時等の取扱いが煩雑になり、好ましくない。また、高温で流動性を示さないものは成形作業性に劣り、また、硬化体

にしたときに期待通りの機械的強度が達成されないこともある。熔融成形する上で好ましい分子量は、成形条件にも依存するが、容量流速（実施例に示す方法に従って測定）が、5～50kg重の荷重を用いて20～300℃の間のある温度において0.1～1000mm³/秒となる値である。

【0038】さらに、式(1)のパーフルオロジエン単量体に基づく単位が0.5～30モル%であることが好ましい。この単位の量が少な過ぎると、架橋硬化物は得られるが、機械的物性の向上が十分に達成されないことがある。また、この単位の量が多いと、より硬い硬化物が得られるが、多過ぎると硬化体が脆くなることがあったり、硬化時の収縮により精密成形品の製造が難しくなったり、取扱いの容易な高分子量体を得るのが困難になったりするため好ましくない。

【0039】

【実施例】

実施例1

100cm³のオートクレーブにCF₂=CFOCF₂、CF(CF₃)OCF₂、CF₂CF=CF₂（以下PGBVという）24.4g、1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン（以下R113という）を20.6g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを45mg、メタノールを0.45g仕込み、液体窒素で冷却して脱気したのち40℃にてテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を7kg/cm²Gに保持した。15時間反応したのち四塩化炭素で3回再沈を繰り返し60℃で真空乾燥をして含フッ素ポリマー7.0gを得た。赤外吸収スペクトルには1788cm⁻¹に側鎖の二重結合による強い吸収が観測された。

【0040】得られた含フッ素ポリマーの容量流速をフローテスタ（島津製作所製）を用いて測定した。100℃、荷重10kg重で1mmφ、長さ2mmのダイを用いて測定したところ、容量流速は19mm³/秒であった。

【0041】この含フッ素ポリマーを200℃、空気中で16時間熱処理した後同様にして容量流速を測定したところ、100℃および200℃のいずれの温度でも容量流速は0であった。

【0042】¹⁹F-NMR（CFC1₃、基準）にて重合で得られた含フッ素ポリマーの組成を調べたところPGBVの割合は14モル%であった。

【0043】実施例2

仕込のメタノールを90mgにした以外は実施例1と同様にして重合を行った。16時間の重合で6.8gの含フッ素ポリマーが得られた。170℃、10kg重で他の条件は実施例1と同じにして容量流速を測定したところ4.7mm³/秒であった。¹⁹F-NMR（CFC1₃、基準）で含フッ素ポリマーの組成を調べたところPGBVの割合は14モル%であった。赤外吸収スペクトル

の図を図1に示す。

【0044】200°C、空气中で16時間熱処理すると含フッ素ポリマーは硬化し、170°Cの容量流速は0になった。200°C、真空中で16時間処理した場合には定性的には硬化が認められなかったが、300°C、真空中で16時間の熱処理では明かな硬化が認められ、170°Cおよび300°Cの容量流速は0になった。重合上がりの含フッ素ポリマーを160°Cで熔融した塊の室温におけるデュロメーター硬度はD20で、それを空气中200°Cで硬化させるとD60になった。

【0045】実施例3

100 cm³ のオートクレーブにPGBV 24.4 g、R113を20.6 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート45 mgを添加し、40°Cでテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を7 kg/cm² Gに保持した。0.5時間反応したのち四塩化炭素で3回再沈を繰り返し60°Cで真空乾燥をして含フッ素ポリマー6.4 gを得た。熱分析によって得られた含フッ素ポリマーの融点は344°Cであり、350°Cでプレスすると脆い薄膜が得られた。この薄膜を再度380°Cで10分プレスすると強靱なフィルムが得られた。380°Cのプレスの前後で赤外吸収スペクトルを測定すると、1788 cm⁻¹の二重結合の吸光度と1788 cm⁻¹の-CF₂-の吸光度との比は、プレス前後で1.8から1.2になった。

【0046】実施例4

100 cm³ のオートクレーブにパーフルオロプロピルビニルエーテル1.66 g、PGBV 1.38 g、R113を117.3 g、メタノール45 mg、パーフルオロブタノイルパーオキシド5%溶液（溶媒R113）4.0 gを添加し、25°Cでテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を2 kg/cm² Gに保持した。2.5時間反応したのちn-ヘキサンで3回再沈を繰り返し60°Cで真空乾燥をして含フッ素ポリマー9.6 gを得た。得られた含フッ素ポリマーを室温で圧縮成形し、380°Cで10分加熱すると半透明な樹脂が得ら

れ、室温でデュロメーター（D型）を用いて硬さを測定したところD65であって、市販のPFA樹脂（D60）よりも硬いことが確かめられた。

【0047】実施例5

1000 cm³ のオートクレーブにPGBVを45 g、R113を955 g、メタノールの4% R113溶液を52 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを1.0 g添加し、40°Cでテトラフルオロエチレンを逐次添加しつつ圧力を3.0 kg/cm² Gに保持した。8.5時間反応した後ヘキサンで3回再沈を繰り返し60°Cで真空乾燥し含フッ素ポリマー78 gを得た。このポリマーを320°Cでプレスしてフィルムを作成し、弾性率を測定した。室温弾性率は7×10⁹ dyn/cm²、200°C弾性率は6×10⁹ dyn/cm²であった。電子線を50 Mrad照射した後の200°C弾性率は1.2×10⁹ dyn/cm²になった。

【0048】比較例1

PGBVの代わりにそれと等モルのCF₂=CFO（CF₂）、OCF=CF₂を用いたほかは実施例1と同様にして共重合体を合成した。この共重合体について、20、100、200、300°Cにて実施例1と同様にして測定した容量流速はいずれも0 mm³/秒であった。

【0049】比較例2

PGBVの代わりにそれと等モルのCF₂=CFO（CF₂）、OCF=CF₂を用いたほかは実施例2と同様にして共重合体を合成した。この共重合体は、比較例2と同様に熔融流動性を示さなかった。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、優れた耐熱性および耐薬品性を有し、成形性に優れ、硬化させることにより機械的強度の優れた含フッ素ポリマーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の含フッ素ポリマーの赤外吸収スペクトルの図